

08.3

## Влияние облучения ионами $\text{Si}^+$ на резистивное переключение мемристивных структур на основе стабилизированного диоксида циркония

© Е.В. Окулич, М.Н. Коряжкина<sup>¶</sup>, Д.С. Королев, А.И. Белов, М.Е. Шенина, А.Н. Михайлов, Д.И. Тетельбаум, И.Н. Антонов, Ю.А. Дудин

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

<sup>¶</sup> E-mail: mahavenok@mail.ru

Поступило в Редакцию 26 марта 2019 г.

В окончательной редакции 11 апреля 2019 г.

Принято к публикации 11 апреля 2019 г.

Исследовано резистивное переключение в мемристивных структурах на основе пленок стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония (40 nm), облученных ионами  $\text{Si}^+$  с энергией 6 keV и дозой  $5.4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . Установлено, что ионное облучение приводит к увеличению стабильности параметров резистивного переключения. Такое улучшение связывается с тем, что диаметр филаментов в результате облучения ограничивается латеральным размером области индивидуальных каскадов смещения (области, занимаемой точечными дефектами, создаваемыми налетающим ионом). Окисление таких филаментов в процессе резистивных переключений происходит более эффективно, что приводит к увеличению сопротивления в состоянии с высоким сопротивлением.

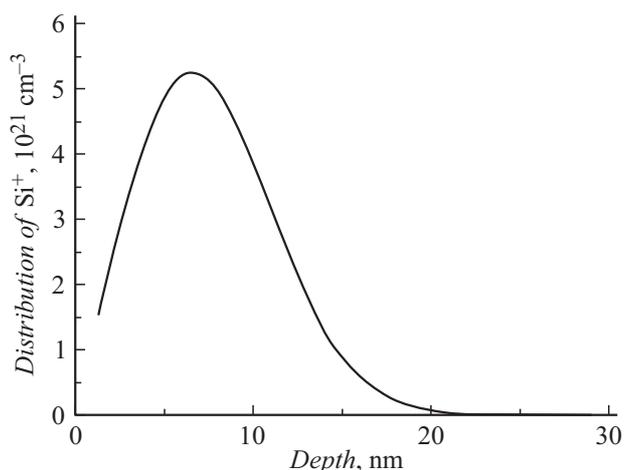
**Ключевые слова:** резистивное переключение, мемристивные структуры, стабилизированный оксидом иттрия диоксид циркония, ионное облучение.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.14.48012.17807

Разработка элементной базы нового типа компьютерной энергонезависимой памяти — резистивной памяти с произвольным доступом (resistive random access memory) и ее ключевых элементов (мемристивных структур) — является одной из наиболее актуальных научно-технических проблем современных информационных технологий. Функционирование мемристивных структур основано на эффекте резистивного переключения: переключение из состояния с высоким сопротивлением (СВС) в состояние с низким сопротивлением (СНС) — процесс SET — и обратно — процесс RESET. Наиболее перспективными с точки зрения практической реализации являются мемристивные структуры на основе оксидов переходных металлов, таких как  $\text{TaO}_x$  [1],  $\text{HfO}_x$  [2] и  $\text{SiO}_x$  [3]. Однако недостаточная стабильность параметров резистивного переключения существенно ограничивает практическое применение мемристивных структур [4]. Одной из возможных причин нестабильности является стохастический характер образования филаментов в функциональном слое [5]. Традиционными подходами к повышению стабильности параметров резистивного переключения являются выбор материалов диэлектрика и электродов, инженерия границ зерен, формирование концентраторов электрического поля в диэлектрике и на границе раздела диэлектрик/электрод [6–8]. Другими подходами служат схемотехнические решения с адаптивным управлением характеристиками переключающих сигналов [9]. Метод ионной имплантации путем контролируемого введения примеси и дефектов позволяет модифицировать струк-

туру и изменять токнесущую способность диэлектрической матрицы [10–12]. В работах [13–15] показана возможность управления параметрами резистивного переключения с помощью облучения. Следует отметить, что стабилизированный оксидом иттрия диоксид циркония (yttria stabilized zirconia, YSZ) широко применяется для создания мемристивных структур в качестве функционального оксидного слоя [16]. Последнее связано с возможностью вариации концентрации кислородных вакансий, участвующих в процессе формирования филаментов, путем изменения концентрации оксида иттрия.

В настоящей работе мемристивные структуры металл–оксид–металл были сформированы путем нанесения пленки YSZ (12 mol.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) методом высокочастотного магнетронного распыления на подложку  $\text{TiN}(25 \text{ nm})/\text{Ti}(25 \text{ nm})/\text{SiO}_2(500 \text{ nm})/\text{Si}$ . Пленки YSZ толщиной  $h = 40 \text{ nm}$  формировались при температуре подложки  $T = 300^\circ\text{C}$ . Изготовленные структуры облучались ионами  $\text{Si}^+$  с энергией 6 keV и дозой  $5.4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  на установке ИЛУ-3 в сканирующем режиме. Контрольные структуры не подвергались облучению. Выбор режимов облучения обоснован следующими условиями. Энергия ионов подобрана таким образом, чтобы их средний проецированный пробег был меньше толщины пленки YSZ и, следовательно, радиационные повреждения локализовались в пленке YSZ, практически не затрагивая нижележащие слои. При выбранной дозе облучения средняя концентрация кремния в имплантированном слое была близка к имеющей место при одновременном осаждении материала функционального слоя и легирую-



**Рис. 1.** Профиль распределения примесных ионов  $\text{Si}^+$  в пленке YSZ.

шей примеси для системы  $\text{HfO}_2$  [17]. Далее на облученные и контрольные структуры методом магнетронного распыления на постоянном токе при температуре  $200^\circ\text{C}$  наносились верхние электроды площадью  $\sim 10^{-2}\text{ cm}^2$  и толщиной  $40\text{ nm}$  из Au с подслоем Zr толщиной  $8\text{ nm}$ . Для облученных и контрольных структур измерялись вольт-амперные характеристики (ВАХ) со скоростью развертки по напряжению  $0.9\text{ V/s}$  без ограничения тока в процессе RESET и с ограничением тока  $1\text{ mA}$  в процессе SET. Далее исследовалась устойчивость к многократным операциям запись/стирание и считывание мемристорных структур. Зависимость сопротивлений в СНС и СВС от числа циклов резистивного переключения при исследовании устойчивости определялась следующим образом: после подачи программирующего напряжения ( $V_{\text{SET}} = -7.5\text{ V}$  и  $V_{\text{RESET}} = 4.0\text{ V}$ ) регистрировалось сопротивление при подаче считывающего напряжения ( $V_{\text{READ}} = -0.5\text{ V}$ ). Время подачи на структуру заданного напряжения составляло  $50\text{ ms}$ . Ограничение тока в процессе SET составляло  $500\text{ }\mu\text{A}$ . Измерения во всех случаях осуществлялись с применением анализатора параметров полупроводниковых приборов Agilent B1500A. Напряжение на структуре соответствовало потенциалу верхнего электрода относительно потенциала подложки.

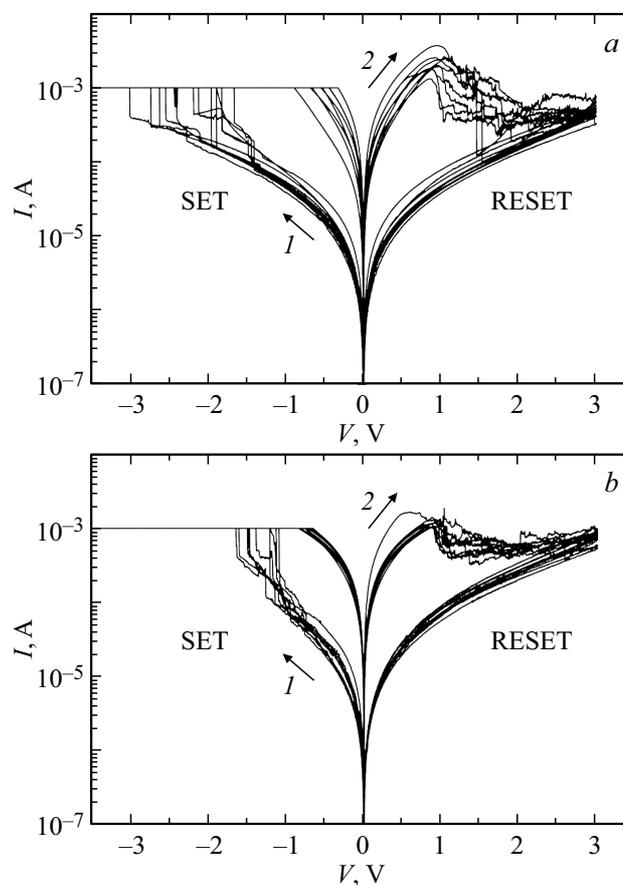
На рис. 1 приведен профиль распределения примесных ионов  $\text{Si}^+$  в пленке YSZ толщиной  $h = 40\text{ nm}$ , рассчитанный в программе SRIM 2008. Видно, что максимум распределения имплантированных атомов кремния находится на глубине менее  $0.25h$  и убывает на порядок величины на глубине  $0.4h$ .

На рис. 2 представлены типичные ВАХ облученных и контрольных мемристорных структур. Данные ВАХ свойственны мемристорным структурам на основе оксидов переходных металлов с биполярным резистивным переключением анионного типа [10].

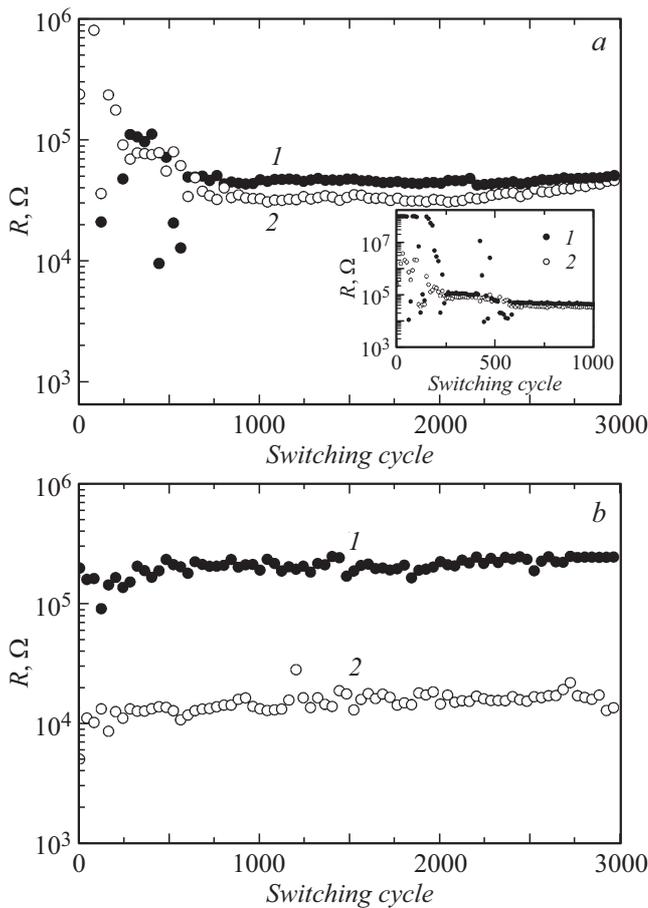
На рис. 3 представлены результаты исследования устойчивости к многократным операциям за-

пись/стирание и считывание мемристорных структур. Первые 500 циклов переключения контрольные структуры демонстрировали большую нестабильность, далее с увеличением числа переключений разброс существенно уменьшился. Однако разница сопротивлений практически не превышала  $10\text{ k}\Omega$  и уменьшалась при приближении к окончанию испытания (вблизи 3000 переключений) вплоть до  $5\text{ k}\Omega$  (отношение сопротивлений менее 1.1). В случае облученных структур отсутствовала изначальная нестабильность, характерная для контрольных структур. Отношение сопротивлений в случае облученных структур составляло более одного порядка. Следует отметить, что значительных изменений в СНС обнаружено не было, в то же время в случае облученных структур СВС характеризовалось более высоким сопротивлением по сравнению со случаем контрольных структур. Параметры резистивного переключения в случае облученных структур на протяжении 3000 циклов переключений не деградировали.

Различие параметров резистивного переключения в облученных и контрольных структурах может быть связано с тем, что каскады смещения, формируемые при облучении, играют роль концентраторов электрического поля и тем самым ограничивают размер образующихся филаментов. Согласно оценке по программе SRIM 2008,



**Рис. 2.** ВАХ контрольных (a) и облученных (b) структур. Цифрами указана последовательность подачи напряжения.



**Рис. 3.** Зависимости сопротивлений в CBC (1) и CHC (2) для контрольных (a) и облученных (b) структур от числа циклов резистивного переключения.

средний латеральный размер области индивидуальных каскадов смещения (с учетом различия их формы), который можно принять за размер области локализации электрического поля, составлял  $\sim 1.65 \pm 0.24$  nm. В первом приближении можно считать, что диаметр филаментов, зарождающихся на каскадах смещения, приблизительно равен данному значению, что существенно меньше, чем в случае контрольных структур, когда филамент может достигать размеров ширины границ зерен (в среднем  $\sim 6$  nm) [18]. В случае облученных структур формируются более тонкие филаменты, которые во время процесса RESET более эффективно окисляются, что и приводит к увеличению сопротивления в CBC.

Альтернативное объяснение данного различия связано с понижением диффузионных барьеров для кислорода вследствие облучения и соответственно ускорением диффузии кислорода в поврежденной облучением области. Последнее в свою очередь приводит к более эффективному окислению филамента вблизи верхнего электрода во время процесса RESET и соответственно увеличению сопротивления в CBC по сравнению со случаем контрольной структуры.

Таким образом, облученные структуры демонстрируют стабильное и широкое „окно памяти“, а также отсутствие деградации параметров резистивного переключения в течение 3000 циклов переключений. Это свидетельствует о перспективности использования данного метода для управления параметрами резистивного переключения.

### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-37-00456.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] Marchewka A., Roesgen B., Skaja K., Du H., Jia C.-L., Mayer J., Rana V., Waser R., Menzel S. // *Adv. Electron. Mater.* 2016. V. 2. P. 1500233 (1–13). DOI: 10.1002/aelm.201500233
- [2] Matveyev Yu., Egorov K., Markeev A., Zenkevich A. // *J. Appl. Phys.* 2015. V. 117. N 4. P. 044901 (1–7). DOI: 10.1063/1.4905792
- [3] Mehonic A., Shluger A.L., Gao D., Valov I., Miranda E., Ielmini D., Bricalli A., Ambrosi E., Li C., Yang J.J., Xia Q., Kenyon A.J. // *Adv. Mater.* 2018. V. 30. N 43. P. 1801187 (1–21). DOI: 10.1002/adma.201801187
- [4] Yi W., Savel'ev S.E., Medeiros-Ribeiro G., Miao F., Zhang M.-X., Yang J.J., Bratkovsky A.M., Williams R.S. // *Nature Commun.* 2016. V. 7. P. 11142 (1–6). DOI: 10.1038/ncomms11142
- [5] Parreira P., Paterson G.W., McVitie S., MacLaren D.A. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2016. V. 49. N 9. P. 095111 (1–6). DOI: 10.1088/0022-3727/49/9/095111
- [6] Sun Y., Song C., Yin J., Chen X., Wan Q., Zeng F., Pan F. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017. V. 9. N 39. P. 34064–34070. DOI: 10.1021/acsami.7b09710
- [7] Trapatseli M., Cortese S., Serb A., Khiat A., Prodromakis T. // *J. Appl. Phys.* 2017. V. 121. N 18. P. 184505 (1–8). DOI: 10.1063/1.4983006
- [8] Wu W., Wu H., Gao B., Deng N., Qian H. // *J. Appl. Phys.* 2018. V. 124. N 15. P. 152108 (1–6). DOI: 10.1063/1.5037896
- [9] Alibart F., Gao L., Hoskins B.D., Strukov D.B. // *Nanotechnology.* 2012. V. 23. N 7. P. 075201 (1–7). DOI: 10.1088/0957-4484/23/7/075201
- [10] Mikhaylov A.N., Gryaznov E.G., Belov A.I., Korolev D.S., Sharapov A.N., Guseinov D.V., Tetelbaum D.I., Tikhov S.V., Malekhonova N.V., Bobrov A.I., Pavlov D.A., Gerasimova S.A., Kazantsev V.B., Agudov N.V., Dubkov A.A., Rosário C.M.M., Sobolev N.A., Spagnolo B. // *Phys. Status Solidi C.* 2016. V. 13. N 10–12. P. 870–881. DOI: 10.1002/pssc.201600083
- [11] Gonzalez-Velo Y., Barnaby H.J., Kozicki M.N. // *Semicond. Sci. Technol.* 2017. V. 32. P. 083002 (1–44). DOI: 10.1088/1361-6641/aa6124

- [12] Fang R., Velo Y.G., Chen W., Holbert K.E., Kozicki M.N., Barnaby H., Yu. S. // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 104. N 18. P. 183507 (1–5). DOI: 10.1063/1.4875748
- [13] Gao L., Hoskins B., Zaynetdinov M., Kochergin V., Strukov D. // *Appl. Phys. A.* 2015. V. 120. N 4. P. 1599–1603. DOI: 10.1007/s00339-015-9368-9
- [14] Barlas M., Grossi A., Grenouillet L., Vianello E., Nolot E., Vaxelaire N., Blaise P., Traore B., Coignus J., Perrin F., Crochemore R., Mazen F., Lachal L., Pauliac S., Pellissier C., Bernasconi S., Chevalliez S., Nodin J.F., Perniola L., Nowak E. Improvement of HfO<sub>2</sub> based RRAM array performances by local Si implantation // 2017 IEEE Int. Electron Devices Meeting (San Francisco, USA). IEEE, 2017. P. 14.6.1–14.6.4. DOI: 10.1109/iedm.2017.8268392
- [15] Xie H., Wang M., Kurunczi P., Erokhin Y., Liu Q., Lv H., Li Y., Long S., Liu S., Liu M. // *AIP Conf. Proc.* 2012. V. 1496. P. 26–29. DOI: 10.1063/1.4766481
- [16] Филатов Д.О., Карзанов В.В., Антонов И.Н., Горшков О.Н. // *Письма в ЖТФ.* 2018. Т. 44. В. 24. С. 88–93. DOI: 10.21883/PJTF.2018.24.47035.17531
- [17] Chen Y.Y., Roelofs R., Redolfi A., Degraeve R., Crotti D., Fantini A., Clima S., Govoreanu B., Komura M., Goux L., Zhang L., Belmonte A., Xie Q., Maes J., Pourtois G., Jurczak M. Tailoring switching and endurance/retention reliability characteristics of HfO<sub>2</sub>/Hf RRAM with Ti, Al, Si dopants // 2014 Symp. on VLSI technology: digest of technical papers (Honolulu, USA). IEEE, 2014. P. 1–2. DOI: 10.1109/vlsit.2014.6894403
- [18] Коряжкина М.Н. Резистивное переключение в мемристорах на основе стабилизированного диоксида циркония. Канд. дис. Нижний Новгород: ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2018. 122 с.